

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Lucie Rozkovicová

## VLIV RUŠIVÝCH PRVKŮ PŘI ELEKTROCHEMICKÉM GENEROVÁNÍ ARSENOVODÍKU

Influence of Interfering Elements on the Electrochemical  
Arsenic Hydride Generation

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Praha 2013

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 5. září 2013.

## **Poděkování**

Tímto bych chtěla poděkovat svému školiteli RNDr. Jakubovi Hraníčkovi, Ph.D. za podnětné rady, trpělivost a ochotu při vedení mé bakalářské práce. Také bych chtěla poděkovat dalším členům laboratoře č. 107. V neposlední řadě děkuji své rodině a přátelům za podporu během mého studia.

## **Abstrakt**

Předkládaná bakalářská práce je věnována studiu interferencí při elektrochemickém generování arsenovodíku ve spojení s detekční technikou atomové absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem. Redukce arsenu přítomného ve vodném roztoku na arsenovodík probíhala v sestavené, v laboratoři vyrobené, elektrolytické cele. Pro srovnání získaných hodnot při elektrochemickém generování arsenovodíku bylo provedeno i chemické generování arsenovodíku. V první části experimentální práce byla pozornost věnována optimalizaci experimentálního uspořádání pro elektrochemické generování arsenovodíku a zjištěny základní charakteristiky tohoto stanovení. V jednotlivých částech práce byly dále zkoumány zástupci interferentů z několika vybraných skupin. Antimon a selen byly vybrány jakožto zástupci hydridotvorných prvků. Ze skupiny přechodných kovů byly vybrány měď, nikl a zinek. Jako běžně se vyskytující anionty a kationty byly vybrány sírany, dusičnany, chloridy, sodík a vápník. Největší rušivé vlivy při elektrochemickém generování arsenovodíku vykazovaly hydridotvorné prvky. V tomto případě docházelo k téměř úplnému potlačení signálu. Z přechodných kovů nejvíce ovlivnil tvorbu arsenovodíku nikl. Ostatní kovy, anionty a kationty nevykazovaly tak výrazné potlačení signálu.

**Klíčová slova:** atomová absorpční spektrometrie, elektrochemické generování těkavých sloučenin, hydridy, interference, arsen

## **Abstract**

This aim of this work was to investigate the interferences of different elements and compounds on the electrochemical hydride generation of arsenic volatile compound coupled with atomic absorption spectrometry detection with quartz tube atomizer. The reduction of arsenic presented in aqueous solution take place in laboratory made electrolytic cell. To compare the results obtained for electrochemical generation of arsenic hydride the chemical generation of arsenic hydride was also performed. In the first part of experimental, the optimizations of individual experimental parameters of electrochemical generation of arsine were performed and the basic characteristics of this determination were found. In the other parts of this thesis the influences of different interferents were investigated. Antimony and selenium represented the group of other hydride-forming elements. Copper, nickel and zinc represented the group of transition metals. Sulfate, nitrate, chloride, sodium and calcium were chosen as the common anions and cations. The biggest influence on the electrochemical generation of arsenic hydride was observed for both hydride-forming elements. The presence of these elements caused almost total signal suppression. From the group of transition metals, nickel had one of the highest suppression effects. Influences of other metals and ions on electrochemical generation of arsenic hydride were not found as strong interferents.

**Key words:** Atomic Absorption Spectrometry, Electrochemical Generation of Volatile Compounds, Hydrides, Interferences, Arsenic

## Obsah

1	Úvod.....	9
1.1	Cíl bakalářské práce.....	9
2	Teoretická část.....	10
2.1	Arsen.....	10
2.2	Atomová absorpční spektrometrie (AAS) .....	11
2.2.1	Přístrojové uspořádání .....	12
2.3	Generování hydridů .....	14
2.3.1	Elektrochemické generování hydridů (EcHG) .....	15
2.3.2	Chemické generování hydridů (CHG).....	15
3	Experimentální část.....	18
3.1	Použité přístroje a zařízení.....	18
3.2	Použité chemikálie .....	18
3.3	Experimentální uspořádání pro elektrochemické generování.....	19
3.3.1	Elektrolytická tenkovrstvá cela .....	20
3.4	Experimentální uspořádání pro chemické generování.....	21
3.5	Pracovní postup.....	21
3.5.1	Roztoky použité při experimentu .....	21
3.5.2	Elektrochemické generování .....	22
3.5.3	Chemické generování .....	22
4	Výsledky a diskuze.....	23
4.1	Optimalizace parametrů .....	23
4.1.1	Elektrochemické generování .....	23
4.1.2	Chemické generování .....	27
4.1.3	Zvolené optimální parametry.....	29
4.2	Určení základních charakteristik stanovení As metodou EcHG a CHG.....	29

4.2.1	Kalibrační závislost absorpance na koncentraci arsenu při EcHG .....	30
4.2.2	Kalibrační závislost absorpance na koncentraci arsenu při CHG.....	30
4.2.3	Základní charakteristiky stanovení As pomocí EcHG a HG.....	31
4.3	Interferenční studie .....	32
4.3.1	Interference antimonu.....	32
4.3.2	Interference selenu.....	33
4.3.3	Interference niklu.....	34
4.3.4	Interference mědi.....	35
4.3.5	Interference zinku .....	36
4.3.6	Interference síranů .....	36
4.3.7	Interference chloridů.....	37
4.3.8	Interference dusičnanů.....	38
4.3.9	Interference sodíku .....	39
4.3.10	Interference vápníku .....	39
5	Závěr.....	41
6	Literatura .....	42

## Seznam zkratek

AAS – Atomová absorpční spektrometrie (Atomic Absorption Spectrometry)

CHG – Chemické generování hydridů (Chemical Hydride Generation)

EcHG – Elektrochemické generování hydridů (Electrochemical Hydride Generation)

HG – Generování hydridů (Hydride Generation)

LOD – mez detekce (Limite of Detection)

LOQ – mez stanovitelnosti (Limite of Quantification)

$A$  – absorbance

$c_{el.}$  – koncentrace elektrolytů

$c_i$  – koncentrace  $i$ -tého iontu/  $i$ -tého prvku/  $i$ -té látky

$I$  – proud [A]

$v_{Ar}$  – průtoková rychlost argonu [ $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ]

$v_{el.}$  – průtoková rychlost elektrolytů [ $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ]

$v_{rč}$  – průtoková rychlost reakčních činidel [ $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ]



# 1 Úvod

Chemické a elektrochemické generování hydridů je analytickou metodou, která se již mnoho let používá pro stanovení hydridotvorných prvků o nízkých koncentracích. Ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií bylo docíleno kvalitativně nových vlastností separovaných látek a zvýšení citlivosti detekce. Většina stanovovaných látek patří k toxickým, i jejich malá dávka může způsobit škody na organismu. Díky této metodě je možné stanovit prvky ve stopových množstvích a předejít tak toxickým účinkům na člověka i přírodu.

## 1.1 Cíl bakalářské práce

Cílem bakalářské práce bylo zjištění velikosti rušivých vlivů vybraných látek při elektrochemickém generování arsenovodíku při spojení s atomovou absorpční spektrometrií s detekcí pomocí křemenného atomizátoru. Vlastní experiment sestával z konstrukce tenkovrstvé elektrolytické cely a optimalizace podmínek ke stanovení interferencí. Pro porovnání naměřených výsledků elektrochemického generování byla použita také metoda chemického generování, při níž byl redukčním činidlem tetrahydroboritan sodný.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Arsen

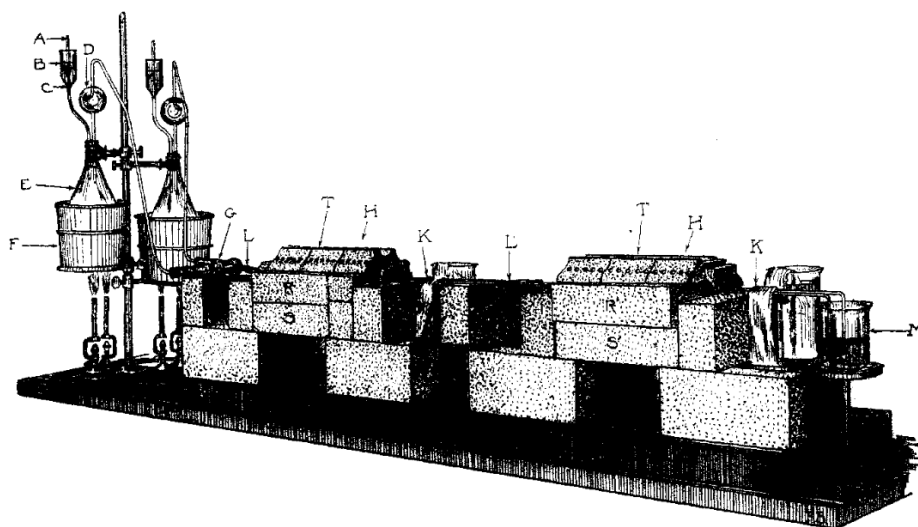
První izolace elementárního arsenu je připisována Albertu Magnusovi (1193-1280), který izoloval arsen zahřáním sulfidu arsenitého (královská žluť, auripigment) s mýdlem.

Arsen nepatří mezi hojně rozšířené prvky zemské kůry, vyjma minerálů, jichž je hlavní složkou ve formě sulfidu arsenitého, tetrasulfidu tetraarsenu a oxidu arsenitého. Jako ostatní přechodné prvky arsen tvoří nejčastěji sloučeniny se sírou, tellurem a selenem než s kyslíkem, je chalkofilní.<sup>1</sup>

Arsen je znám pro své toxické vlastnosti, v této době jsou nejvíce sledovanou oblastí výskytu arsenu zdroje pitné vody.<sup>2</sup> Arsen se do vody dostává vymýváním z hornin, odpadní vodou či atmosférickou depozicí. Pitná voda obvykle obsahuje několik mikrogramů arsenu na litr, ovšem v oblastech s přírodními zdroji obsah arsenu ve vodě může stoupnout až na  $12 \text{ mg.l}^{-1}$ . V České republice je povolen limit obsahu arsenu v pitné vodě na  $10 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ . Byly pozorovány akutní příznaky otravy arsenem po požití studniční vody obsahující  $1,2 - 21 \text{ mg.l}^{-1}$ .<sup>3</sup> Akutní otrava arsenem závisí na cestě a dávce. Toxicky arsen začíná působit v dávkách  $30 - 50 \text{ mg}$ , nejmenší letální dávky pro dospělého člověka se udávají v rozmezí  $60 - 80 \text{ mg}$ .<sup>4</sup> Otrava arsenem způsobuje silnou nevolnost, srdeční arytmii, horečku. Ovlivňuje jak nervový tak i gastrointestinální systém.<sup>2</sup>

Nejznámější jedovatou sloučeninou arsenu je oxid arsenitý, znám též jako arsenik či utrejch. Jež byl v historii využíván pro svou toxicitu v travičství. Dokázání otravy arsenikem bylo velice obtížné až do doby, kdy k nejasnému úmrtí muže byl přivolán James Marsh. K objevení přelomové metody, dnes známé jako Marshova zkouška, či test, potřeboval tento chemik tři roky.<sup>5</sup> K této zkoušce je zapotřebí nejprve vyvinout nascentní vodík, nejčastěji reakcí zinku s kyselinou chlorovodíkovou, který je posléze veden přes vzorek s obsahem arsenu. Dochází k tvorbě arsenovodíku, který se vysuší a je následně zahřán v úzké trubičce. V trubičce dojde k jeho rozkladu na prvky a arsen vytvoří tzv. arsenové zrcátko. Je možno říci, že tato zkouška jako jedna z prvních využila generování hydridů.

Aparatura potřebná k již zmíněnému generování hydridů je znázorněna na Obr. 2.1, nazývá se Marshův generátor.<sup>6</sup>



**Obr. 2.1** Marshův generátor<sup>6</sup>

Arsenovodík (arsan) je toxický, tepelně nestabilní, bezbarvý plyn s charakteristickým zápachem po česneku. Arsenovodík je produkován pouze v případě, že sloučeniny, které obsahují arsen, jsou redukovány s atomárním vodíkem. Arsenovodík se na prvky rozkládá při teplotách 250 - 300 °C.<sup>1,7</sup>

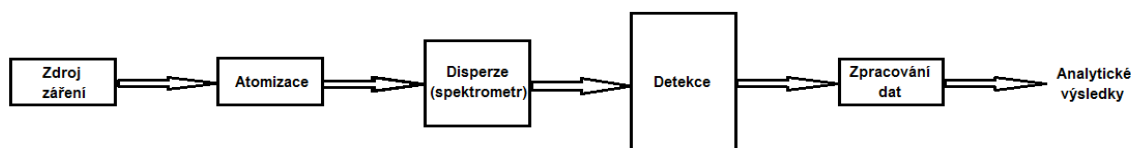
## 2.2 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Atomová absorpční spektrometrie se řadí mezi optické metody, využívající absorpci elektromagnetického záření volnými atomy prvků. Za otce moderní atomové absorpční spektrometrie je považován Sir Alan Walsh.<sup>8</sup> Při absorpci elektromagnetického záření dochází k excitaci atomu, tedy jeho převedení do vyššího energetického stavu. Metody AAS dělíme podle způsobu atomizace daného prvku:

- Plamenová absorpční spektrometrie (F-AAS)
- Elektrotermická atomizace – atomová absorpční spektrometrie (ETA-AAS)
- Generování hydridů – atomová absorpční spektrometrie (HG-AAS)<sup>9</sup>

### 2.2.1 Přístrojové uspořádání

Experimentální uspořádání metody AAS je znázorněno na Obr. 2.2.



**Obr. 2.2** Schéma základního přístrojového uspořádání pro AAS

#### *Zdroje primárního záření*

##### **a) Výbojky s dutou katodou (HCL – Hollow Cathode Lamp)**

Výbojky s dutou katodou byly poprvé popsány v roce 1916. Ten to typ lamp využívaných pro AAS je tvořen skleněnou nádobou, ve které je uložena dutá katoda nejčastěji vyrobená z čistého sledovaného kovu. Anodou je kov s vysokou teplotou tání, například zirkon, titan či tantal. Zbylý prostor je vyplněn vzácným plynem, nejčastěji argonem či neonem. V úplných počátcích vývoje bylo plnění vzácným plynem dosti obtížné avšak před překonáním problémů s uzavřením lampy, bylo nutné neustále argon do lampy pumpovat.<sup>8</sup> Mezi katodu a anodu je vložen potenciálový rozdíl. Při vložení napětí dochází k ionizaci plynu a následnému atakování atomů kovové katody kationty plynu. Atomy katody se těmito srážkami excitují a pro návrat do původního stavu vyzařují fotony.<sup>9</sup>

##### **b) Bezelektrodové výbojky (EDL)**

Bezelektrodové výbojky pro AAS obsahují směs kovu, jeho těkavé sloučeniny a inertního plynu umístěné ve skleněné baňce. K vytvoření stabilního výboje se výbojka nachází v generátoru.<sup>9</sup>

### ***Absorpční prostředí***

K absorpci záření dochází přímo v atomizátoru po převedení vzorku do plynného atomárního stavu. Zplynění je možné pouze za velmi vysokých teplot, v řádech tisíců kelvinů.<sup>9</sup> V metodě AAS jsou používány tři typy atomizace, které jsou popsány níže.

#### **a) Plamenová atomizace**

Atomy vzorku jsou převáděny do plynného atomárního stavu pomocí plamene složeného z paliva a okysličovadla. Nejpoužívanějšími palivy jsou acetylen a oxid dusný ve směsi s okysličovadlem. Poměr okysličovadla a paliva je možno změnit pro dosažení potřebných výsledků. V AAS se nejčastěji přivádí vzorek do plamene paliva a okysličovadla pomocí zmlžovačů, které převedou kapalný vzorek na aerosol.<sup>9</sup>

#### **b) Elektrotermická atomizace**

Elektrotermická atomizace zahrnuje umístění vzorku do vyhřívané kyvety vyrobené z vodivého materiálu, schopného odolávat vysokým teplotám jako např. grafit či wolfram. Elektrotermická atomizace sestává několika teplotních kroků, které zahrnují postupný ohřev kyvety nad teplotu varu rozpouštědla, dále na teplotu pyrolýzy, teplotu atomizace, nad teplotu atomizace a posledním krokem je ochlazení kyvety na původní teplotu. Ve třetím kroku elektrotermické atomizace probíhá zplynění a atomizace analytu, který absorbuje primární záření.<sup>9</sup> Použití této atomizace bylo např. uplatněno při stanovení arsenu v odpadních vodách po těžbě těžkých kovů v Baškortostánu.<sup>10</sup>

#### **c) Křemenný atomizátor**

Křemenný atomizátor využívaný pro hydridovou generaci je umístěn v optické ose atomového absorpčního spektrometru. Klasický křemenný atomizátor má tvar písmena T a je vyhříváný přibližně na teplotu 950 °C.<sup>9</sup>

### ***Disperzní systém***

Disperzním systémem pro AAS jsou nejčastěji holografické mřížky.<sup>9</sup>

### ***Detekce záření***

Detekce záření v AAS pracuje na fotoelektrickém principu. Nejčastěji jsou využívány fotonásobiče s 9 až 12 dynodami. Mezi výhody tohoto systému patří vysoká citlivost.<sup>8</sup>

## **2.3 Generování hydridů**

Generování hydridů bylo používáno více než 100 let pro důkaz arsenu ve formě již zmíněné Marshovi zkoušky<sup>5</sup>. Sloučeniny stanovovaných prvků jsou velmi často látkami toxickými, tyto sloučeniny mohou způsobit vážné otravy již ve velmi nízkých koncentracích.<sup>11,3</sup> Nespornou výhodou generování hydridů je stanovení všech hydridotvorných prvků jakýmiž jsou arsen, antimon, germanium, olovo, selen, tellur a cín.<sup>12,13</sup> Mezi další přednosti hydridové generace patří nízké pořizovací náklady a snadné provedení. Princip metody zahrnuje prekoncentraci a separaci vzorku z matrice, což má za následek vyšší citlivost a potlačení interferencí během atomizace. Nevýhodou této metody jsou rušivé vlivy při vývoji hydridů ze vzorku. Samotná generace hydridu je složena z následujících kroků:

- a) Přeměny analytu ze vzorku na hydrid v kyselém prostředí a jeho následné přeměny na plynnou fázi
- b) Přenosu uvolněného hydridu nosným plynem do atomizátoru

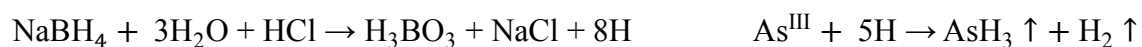
Plyn nemusí sloužit pouze k přenosu uvolněného hydridu do atomizátoru, ale také k odstranění hydridu z roztoku. Existuje velké množství plynů, jež splňují základní požadavky k proplachování vzniklých hydridů, avšak musí být vůči nim inertní. Jsou používány dvě základní techniky generování hydridů. Kolektivní, při níž je hydrid průběžně zachycován ve sběrném zařízení, ze kterého je převeden do atomizátoru až v okamžiku, kdy je zcela vyvinut. Tato technika byla používána v dřívějších letech, kdy byla generace hydridů poměrně pomalá<sup>13</sup>. Druhou technikou generace hydridů je metoda přímá, kdy je hydrid uvolněný ze vzorku rovnou přenesen do atomizátoru. V praxi se pracuje technikou kontinuální průtokové analýzy (CFA), technikou průtokové injekční analýzy (FIA) a dávkovým generováním.<sup>13-14</sup> Pro generování tekavých sloučenin se používají dvě metody - chemické a elektrochemické generování.

### 2.3.1 Elektrochemické generování hydridů (EcHG)

Elektrochemické generování hydridů má své počátky na přelomu 19. a 20. století. V současné době se nejčastěji používá uspořádání v režimu kontinuální průtokové analýzy a injekční analýzy. Princip metody je založen na tvorbě hydridů pomocí vloženého proudu. V silně kyselém prostředí dochází k redukci analytu na katodě, efektivita tohoto kroku závisí na intenzitě dosaženého negativního potenciálu a velikosti aktivního povrchu elektrody. Nejsilnější negativní potenciál mají elektrody s největším přepětím vodíku, mezi které patří např. elektrody vyrobené z platiny, zlata nebo stříbra. Redukovaný analyt následně reaguje s atomárním vodíkem. Tato reakce je popsána dvěma reakčními mechanismy - elektrokatalytickým a elektrochemickým. Vzniklý hydrid je dále uvolněn z povrchu katody za pomoci nosného plynu. Popsané děje probíhají v elektrochemickém generátoru, tzv. elektrochemické cele. Nejběžněji používanou elektrolytickou celou je tenkovrstvá průtoková cela. Tento elektrochemický generátor těkavé sloučeniny je složen z katodového a anodového prostoru odděleného membránou, jež je nejčastěji vytvořena nafionem. Iontově výměnná membrána má za úkol znemožnit vniknutí anodových produktů do katodového prostoru<sup>14,15</sup>.

### 2.3.2 Chemické generování hydridů (CHG)

Chemické generování hydridů je nejběžněji využívanou metodou pro stanovení prvků tvořících těkavé sloučeniny. Pro tento typ generování se nejčastěji užívá jako redukční činidlo tetrahydroboritan sodný.<sup>11</sup> Pro rychlejší proběhnutí nesmí roztok obsahovat negativně nabitý iont analytu, v případě přeměny arsenu na arsenovodík, musí reakce proběhnout v plně protonizovaném prostředí.<sup>16</sup> Kyselé prostředí je způsobeno čistými minerálními kyselinami, které se ke vzorku přidávají. Nejběžněji užívanou kyselinou je kyselina chlorovodíková. Použití redukčního činidla má své nevýhody, jako je potenciální znečištění vzorku. Za laboratorní teploty se roztok činidla rozkládá, proto se uchovává v lednici a měl by být pro práci denně připravován čerstvý.<sup>11</sup> Reakce probíhající pomocí redukčního činidla jsou popsány v následujících rovnicích:



### 2.3.2.1 Interference při HG-AAS

Interference při HG-AAS mohou nastat ve fázi chemické reakce, během generace hydridu, při separaci těkavých látek z kapalné formy a během atomizace. Velikost projevu interferencí záleží na několika faktorech:

- na typu generování hydridů
- na koncentraci redukčního činidla a kyseliny
- na pořadí směšování reagensů
- na typu používaného atomizátoru<sup>13</sup>

### 2.3.2.2 Interference při elektrochemickém generování

Mechanismus interferencí při elektrochemickém generování je čistě kompetitivní v případě plyných či rozpustných produktů. V případě pevných produktů se ukládají na povrchu katody a následně mění přepětí vodíku materiálu, čímž snižuje účinnost generace hydridu. Podobně jako u CHG, přechodné, ušlechtilé kovy, další hydridotvorné prvky a silné oxidanty interferují při elektrochemickém generování hydridů. Oxidanty jako  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{Cl}_2$  oxidují analyt na vyšší oxidační číslo, při kterém už není žádný hydrid generován.<sup>17,18</sup>

### 2.3.2.3 Interference při chemickém generování

V počátcích vývoje metody chemického generování hydridů byla předpokládána kompetitivní interference redukce analytu a interferentu. Po několika letech však bylo zjištěno, že interferent pouze zpomaluje redukci analytu. Dalším mechanismem interference je předpokládán vznik nerozpustné sraženiny mezi analytem, hydridem analytu a interferentem. Byly dokázány interference selenu a telluru na antimon, arsen na selen, telluru na arsen a selen na cín za důkazu sraženin typu  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_3\text{Se}_3$  a  $\text{GeSe}_2$ . Dále byl pozorován vznik sraženin přechodných kovů s hydroboritanem sodným. Tyto sraženiny obsahující koloidní kovy předsrážejí analyt nebo adsorbují hydrid analytu a katalyticky jej rozkládají. Tento předpoklad je založen na tom, že přechodné kovy jsou dobrými katalyzátory hydrogenačních reakcí.<sup>19,17</sup> Jak již bylo zmíněno na potlačení signálu má vliv i pořadí reagensů - byl zjištěn vznik černé



sraženiny při přidání tetrahydroboritanu jako první látky do reakce. Je dokázáno, že přidavkem kovových iontů (Ni, Co a Cu) se zvyšuje rychlost tetrahydroboritanové hydrolýzy, přítomnost iontů těchto kovů způsobuje neúplnou formaci hydridu. Přidání halogenidových iontů k tetrahydroboritanu katalyzuje tvorbu hydridu, čímž kompenzuje sníženou efektivitu tvorby hydridu způsobenou zvýšeným rozkladem tetrahydroboritanu.<sup>17</sup> Byly potvrzeny zjevné interference přeměny arsenu ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) na arsenovodík silnými kyselinami  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HClO}_4$ . Při pokusu bylo zjištěno, že nezáleží na množství přidané kyseliny, ale na její koncentraci.<sup>20</sup>

### 3 Experimentální část

#### 3.1 Použité přístroje a zařízení

Pro měření byly použity následující přístroje, vybavení a materiál:

Atomový absorpční spektrometr UNICAM 939 (Unicam, Velká Británie)

Peristaltické čerpadlo MASTERFLEX<sup>®</sup> L/S (Cole-Parmer, USA)

Lineární zdroj LPS 303, (American Realiance, USA)

As výbojka (napájecí proud 10 mA, vlnová délka pro stanovení As – 193,6 nm)

Elektronický průtokoměr (Cole-Parmer, USA), 0 – 250 ml.min<sup>-1</sup>

Separátor fází vlastní výroby

Čerpací hadičky TYGON<sup>®</sup> o různých vnitřních průměrech

Reakční smyčka délky 1 m a s vnitřním průměrem 0,8 mm

Nafionová membrána NAFION 117 tloušťka 0,18 mm (Sigma-Aldrich, USA)

#### 3.2 Použité chemikálie

As<sup>III</sup> (1002 ± 5 mg.l<sup>-1</sup>), CertiPur, Německo

Cu<sup>II</sup> (1000 ± 5 mg.l<sup>-1</sup>), Trace Cert, Švýcarsko

Zn<sup>II</sup> (1001 ± 2 mg.l<sup>-1</sup>), CertiPur, Německo

Ni<sup>II</sup> (999 ± 2 mg.l<sup>-1</sup>), MERCK, Německo

Se<sup>IV</sup> (1002 ± 5 mg.l<sup>-1</sup>), CertiPur, Německo

Sb<sup>III</sup> (999 ± 2 mg.l<sup>-1</sup>), CertiPur, Německo

Na<sup>I</sup> (1003 ± 5 mg.l<sup>-1</sup>), CertiPur, Německo

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O (*p.a.*), Lachema, Brno

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*p.a.*), Lachema, Brno

NaNO<sub>3</sub> (*p.a.*), Lachema, Brno

KCl (*p.a.*), Lachema, Brno

HCl (37%), Merck, Německo

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%), Merck, Německo

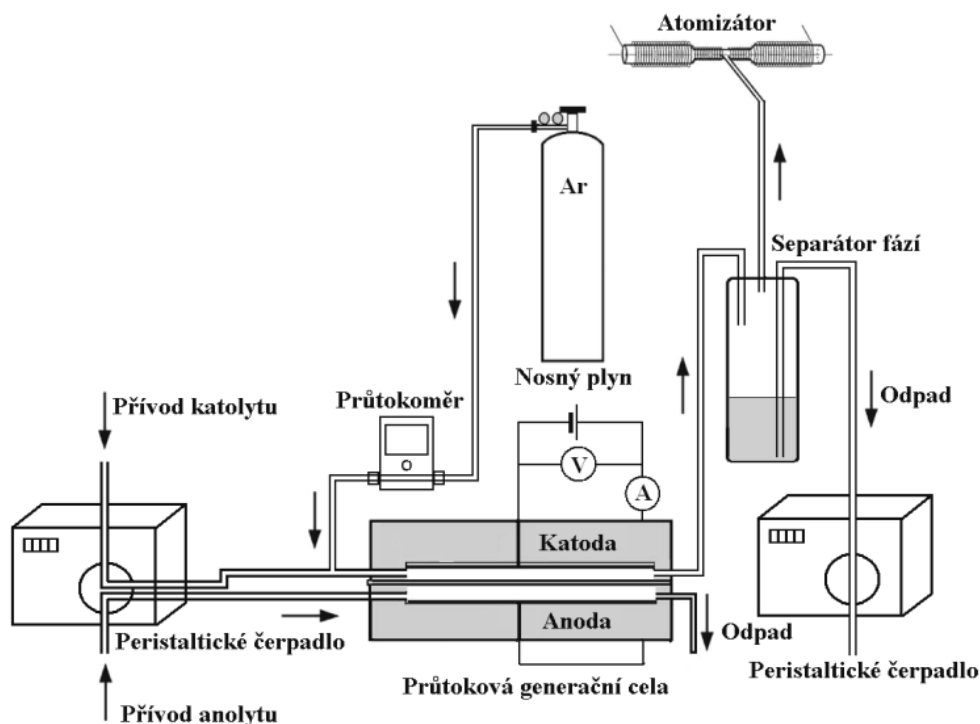
Argon (čistoty 99,998 %), Linde, ČR

1% NaBH<sub>4</sub> v 0,4% NaOH

Pro přípravu roztoků byla použita deionizovaná voda z přístroje Milli QPLUS (Millipore, USA).

### 3.3 Experimentální uspořádání pro elektrochemické generování

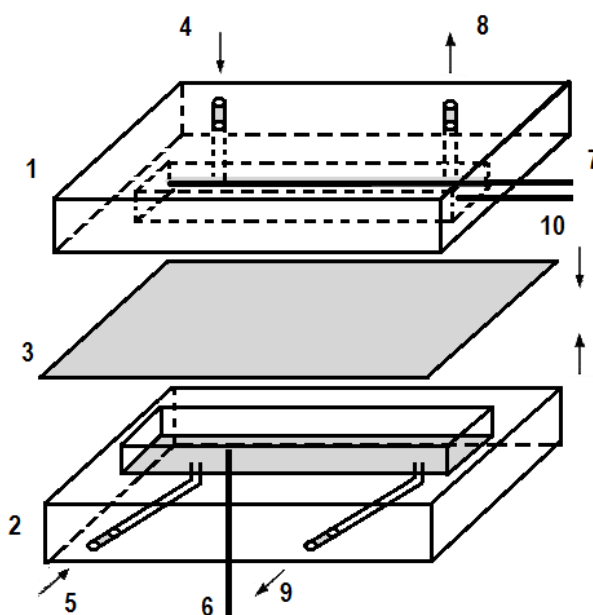
První krok elektrochemického generování těkavých sloučenin spočívá v přivedení roztoku katolytu (obsahující analyt) a anolytu do elektrolytické cely pomocí peristaltického čerpadla. Produkty vzniklé v anodovém prostoru jsou odváděny do odpadu. V katodové části vzniká směs kapalná a plynná fáze obsahující analyt, která je dále unášena do separátoru fází nosným plynem připojeným před elektrolytickou celou. V separátoru fází se oddělí kapalná fáze a je odváděna do odpadu. Plynná fáze následně pomocí nosného plynu putuje do předehřátého křemenného atomizátoru. Schéma přístrojového uspořádání pro elektrochemické generování je znázorněno na obrázku 3.1.



**Obr. 3.1** Uspořádání kontinuálního elektrochemického generování těkavých sloučenin s detekcí pomocí křemenného atomizátoru.<sup>14</sup>

### 3.3.1 Elektrolytická tenkovrstvá cela

Elektrolytická tenkovrstvá cela použitá a sestavená pro vlastní měření o rozměrech 73 x 45 x 15 mm byla vyrobena z bloku plexiskla. Obě části byly k sobě připojené pomocí šroubů. Mezi ně byla umístěna iontově výměnná membrána zhotovená z nařionu a teflonové těsnění. Celé schéma použité tenkovrstvé cely je možno vidět na obrázku 3.2.



**Obr. 3.2** Tenkovrstvá průtoková cela sestavená z (1) katodový prostor, (2) anodový prostor, (3) nařionová membrána, (4) přívod katolytu, (5) přívod anolytu, (6) anoda, (7) katoda, (8) odvod do separátoru fází, (9) odvod do odpadu, (10) měděný drátek.

Katodový prostor o rozměrech 50 x 4,0 x 2,5 mm obsahoval elektrodu ve formě olověného drátku o délce 50 mm a průměru 1,0 mm (čistota 99,99 %, Sigma – Aldrich, USA). Anodový prostor o identických rozměrech jako katodový, obsahoval elektrodou z platinového drátku o délce 50 mm a průměru 0,3 mm (čistota 99,98 %, Safina, Vestec u Prahy).

### 3.4 Experimentální uspořádání pro chemické generování

Roztok nosného roztoku a tetrahydroboritanu sodného byl veden peristaltickým čerpadlem do 1 m dlouhé reakční smyčky (vnitřní průměr 0,76 mm), ve které vznikla směs plynného hydridu, vodíku a kapalné matrice. Za smyčku byl přiváděn argon, který unášel směs do separátoru fází a následně do křemenného atomizátoru.

### 3.5 Pracovní postup

#### 3.5.1 Roztoky použité při experimentu

K elektrochemickému generování arsenovodíku byly použity následující roztoky. Nejdříve byl připraven zásobní roztok arsenu o koncentraci  $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$ , zředěním roztoku o koncentraci  $1,0 \text{ g.l}^{-1}$  v prostředí  $1,0 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ . Tento zásobní roztok arsenu byl dále ředěn  $1,0 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$  na roztoky o koncentracích 10, 25, 100, 250 a  $500 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ , které byly použity při optimalizačních měřeních. Vypočítané množství pevných látek obsahující dusičnany, sírany, chloridy a vápník bylo odváženo a rozpuštěno v  $1,0 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ . Tyto roztoky společně s roztokem sodíku byly naředěny v poměru koncentrací  $1,0 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$  k As v poměru  $\text{As/A}^-, \text{K}^+$  1:10, 1:100, 1:1000 a 1:5000. Zásobní roztoky Se, Sb, Ni, Cu a Zn byly naředěny  $1,0 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$  k As v poměru As/M 10:1, 1:1, 1:10 a 1:100.

K chemickému generování arsenovodíku byl použit zásobní roztok arsenu o koncentraci  $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$ . Zásobní roztok arsenu byl zředěn  $1,0 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$  na roztoky o koncentracích 2, 5, 10, 25, 50, 100 a  $250 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$  použité pro kalibrační měření. Roztoky měřených interferentů byly připraveny ředěním  $1,0 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$  ve stejných poměrech k arsenu jako při elektrochemickém generování.

Roztok o koncentraci  $100 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$  byl použit jako analyt pro všechna interferenční měření elektrochemického generování. Roztok arsenu o koncentraci  $25 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$  byl analytem všech interferenčních měření chemického generování hydridů.

Pro elektrochemické generování byla anolytem  $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$  kyselina sírová připravena ze zásobního 96% roztoku. Katolytem byla  $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$  kyselina chlorovodíková připravena ze zásobního 37% roztoku.

### 3.5.2 Elektrochemické generování

Atomizátor byl vyhříván na teplotu 950 °C. Elektrolytickou celou procházel proud o velikosti 1,0 A, kterému odpovídalo napětí přibližně 10 V. Do elektrolytické cely byly přiváděny hadičkou roztoky elektrolytů pomocí peristaltického čerpadla rychlostí 2,5 ml.min<sup>-1</sup>. Průtoková rychlost argonu byla regulována a nastavena pomocí elektronického průtokoměru na hodnotu 40 ml.min<sup>-1</sup>. Pro aktivaci cely byly nejdříve nasávány roztoky arsenu o koncentracích 1,0 mg.l<sup>-1</sup> a 100 µg.l<sup>-1</sup> střídavě, aby byla zajištěna dobrá opakovatelnost měření. Vlastní optimalizační měření i interferenční studie se sestávalo z 20s nasávání katolytu a následného nasátí analytu po dobu 40 s. Po uplynutí této doby byla hadička vyjmuta z roztoku, opláchnuta v deionizované vodě a následně vložena do roztoku katolytu, opět po dobu 20 s. Všechna měření byla provedena třikrát a jako reprezentativní hodnota výsledného signálu byl použit medián. Vzorky interferentů byly měřeny od nejmenších koncentrací (vzestupně).

### 3.5.3 Chemické generování

Postup při chemickém generování byl stejný jako při elektrochemickém, rozdílem byly použité roztoky elektrolytů. Nosným roztokem byla 1,0 mol.l<sup>-1</sup> HCl a redukčním činidlem 1% NaBH<sub>4</sub> v 0,4% NaOH. Prostorem pro tvorbu hydridu byla místo elektrolytické cely 1 m dlouhá reakční smyčka. Průtoková rychlost reakčních činidel byla nastavena na hodnotu 5,0 ml.min<sup>-1</sup> a rychlost průtoku nosného plynu byla 20 ml.min<sup>-1</sup>. Koncentrace analytu byla 25 µg.l<sup>-1</sup>.

V průběhu měření bylo nutné čistit atomizátor ponořením nejprve na 30 minut do kyseliny dusičné, ředěné deionizovanou vodou v poměru 1 : 1. Atomizátor byl dále naplněn koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou, opět po dobu 30 minut. Rovněž byl čištěn separátor fází ponořením do roztoku kyseliny dusičné na 30 minut.

## 4 Výsledky a diskuze

V první části experimentální práce byla pozornost věnována optimalizaci podmínek pro elektrochemické a chemické generování hydridu arsenu. Za získaných optimálních podmínek byla proměřena kalibrační závislost a určeny základní charakteristiky stanovení arsenu metodou EcHG i CHG. V poslední části byla pozornost věnována interferenční studii při stanovení arsenu metodami EcHG a CHG.

### 4.1 Optimalizace parametrů

Pro získání maximálního signálu byla provedena optimalizace pracovních parametrů, kterými byla průtoková rychlost nosného plynu a průtoková rychlost elektrolytů (resp. reakčních činidel). Pro elektrochemické generování byl navíc stanoven optimální generační proud.

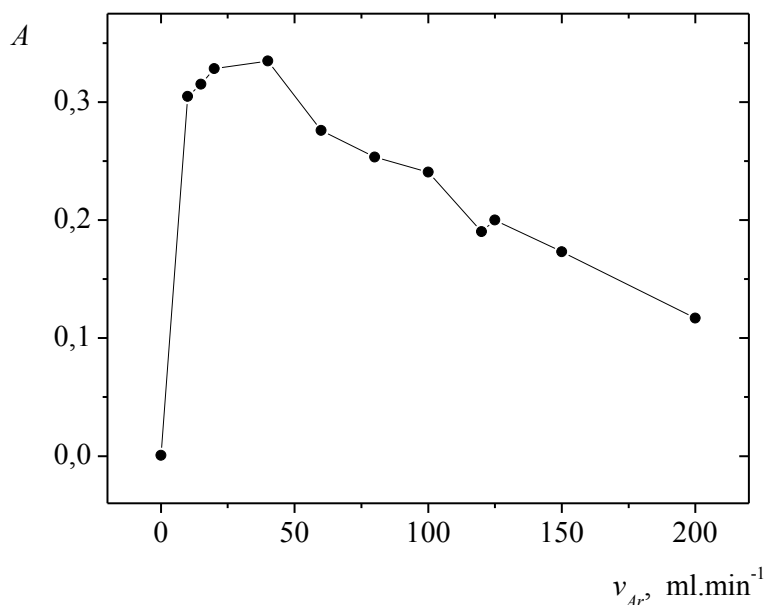
#### 4.1.1 Elektrochemické generování

Následující podkapitoly obsahují informace o optimalizování parametrů pro elektrochemické generování.

##### 4.1.1.1 Průtoková rychlost nosného plynu

Prvním optimalizovaným parametrem celé práce byla průtoková rychlost nosného plynu. Nosným plynem byl argon, který byl zaveden před elektrolytickou celu. Byly testovány i další varianty, které zahrnovaly připojení nosného plynu za celu a připojení argonu před i za celu současně. Byl také testován průtokoměr s menším objemem. Ani jedna z těchto obměn nepřinesla zlepšení signálu. Naopak, signál byl podstatně nižší než při prvním měření a to s připojením argonu před generační celu. Při dalším testování byl také vyzkoušen vliv polohy cely. Z měření vyšlo najevo, že vhodnější variantou je elektrolytická cela otočená anodovou částí směrem dolů. V grafu (Obr. 4.1) na následující straně je znázorněna optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu připojeného před elektrolytickou celu, jež byla měřena při následujících parametrech: generační proud 1,0 A, s odpovídajícím napětím přibližně 10 V, průtoková

rychlost elektrolytů  $2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a jejich koncentrace  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , koncentrace arsenu  $1,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Rychlost průtoku nosného plynu byla měřena v rozmezí hodnot  $0 - 200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .



**Obr. 4.1** Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

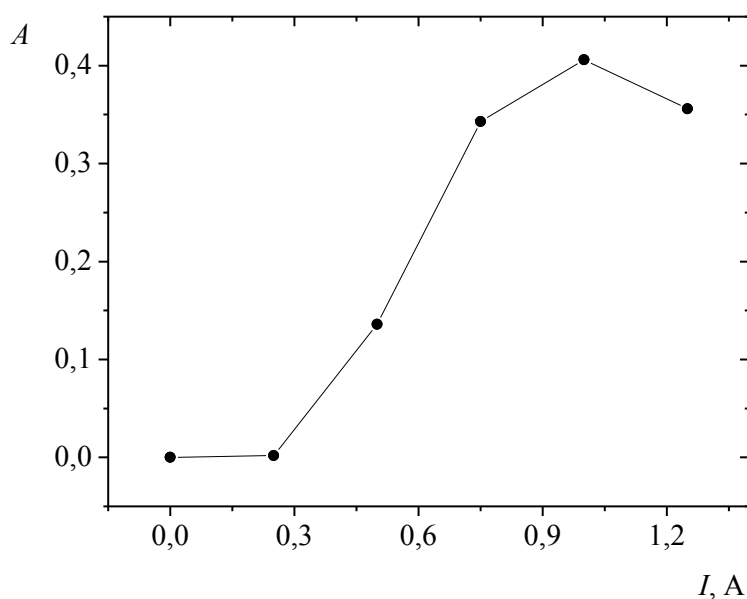
$$c_{As} = 1,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}, I = 1,0 \text{ A}, v_{el.} = 2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, c_{el.} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Z grafu je zřetelně vidět, že nejvyššího signálu bylo dosaženo s průtokovou rychlostí argonu  $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Z počátku se zvyšující se rychlostí nosného plynu signál prudce vzrostl a při hodnotě  $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  závislost dosáhla svého maxima. Při nižších hodnotách průtokové rychlosti nosného plynu docházelo pravděpodobně k rozkladu arsenovodíku při transportu. Při dalším zvyšování průtokové rychlosti nosného plynu po dosažení maxima byl pokles signálu pravděpodobně způsoben urychleným transportem volných atomů arsenu z optické dráhy spektrometru. Optimální rychlost nosného plynu ( $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) byla dále použita pro všechna měření generování hydridů elektrochemickým způsobem.



#### 4.1.1.2 Generační proud

Dalším optimalizovaným parametrem byla velikost generačního proudu. Měření závislosti absorbance na generačním proudu bylo získáno za průtokové rychlosti elektrolytů  $2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a jejich koncentraci  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Rychlost nosného plynu byla optimálních  $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , koncentrace arsenu byla  $1,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Proud byl postupně zvyšován po  $0,25 \text{ A}$  v rozpětí hodnot  $0 - 1,25 \text{ A}$ . Křivka optimalizace generačního proudu viz Obr. 4.2.



**Obr. 4.2** Závislost absorbance na velikosti generačního proudu

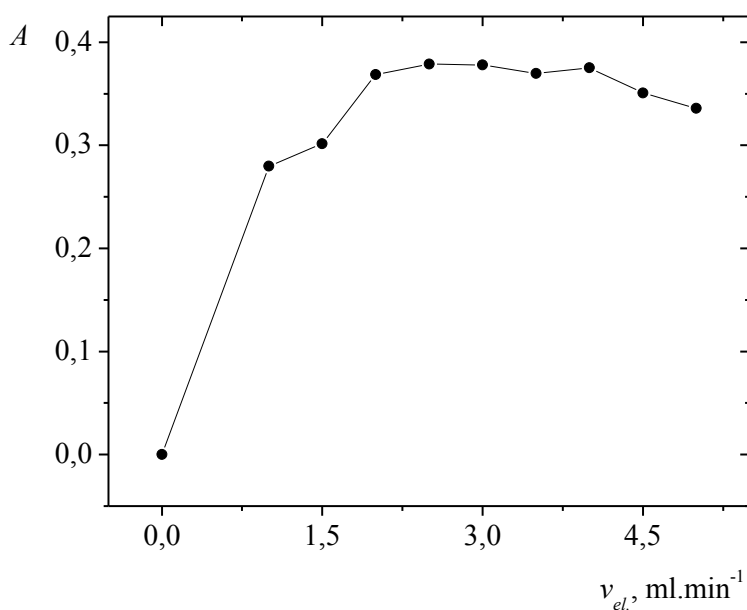
$$c_{As} = 1,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}, v_{el.} = 2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, c_{el.} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}, v_{Ar} = 40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$$

Z průběhu závislosti absorbance na generačním proudu lze říci, že svého maxima dosáhla závislost při hodnotě proudu  $1,0 \text{ A}$ . S postupným zvyšováním generačního proudu absorbance pomalu rostla, po dosažení maxima ( $1 \text{ A}$ ) se znovu začala postupně snižovat. Obecně je známo, že s rostoucím proudem roste i signál analytu a tvar získané závislosti odpovídá obecnému průběhu závislosti signálu na generačním proudu. Obecně však platí, že při vyšších hodnotách proudu dochází ke snížení životnosti elektrolytické cely (zejména nafionová membrány) z důvodu

zahřívání elektrolytů a tím i ke snížení signálu analytu. Pro další elektrochemická měření byl tedy zvolen generační proud o velikosti 1,0 A.

#### 4.1.1.3 Průtoková rychlost elektrolytů

Dalším měřením a optimalizovaným parametrem byla průtoková rychlost elektrolytů. Anolytem byla  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a katolytem  $\text{HCl}$ , obě o koncentraci  $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ . Měření probíhalo za optimální průtokové rychlosti nosného plynu  $40 \text{ ml.min}^{-1}$ . Koncentrace arsenu byla  $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$ , vložený proud byl 1,0 A. záznam měření viz Obr. 4.3.



**Obr. 4.3** Závislost absorpance na průtokové rychlosti elektrolytů

$$c_{As} = 1,0 \text{ mg.l}^{-1}, I = 1,0 \text{ A}, v_{el} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}, v_{Ar} = 40 \text{ ml.min}^{-1}$$

Z grafu je patrné, že optimálního signálu bylo dosaženo s průtokovou rychlostí elektrolytů  $2,5 \text{ ml.min}^{-1}$ . Na počátku měření absorpance prudce vzrostla, závislost dosáhla svého maxima při rychlosti  $2,5 \text{ ml.min}^{-1}$ . Při dalším navyšování rychlosti signál jen nepatrně klesal, ale vyšších hodnot již nedosáhl. S rostoucí rychlostí

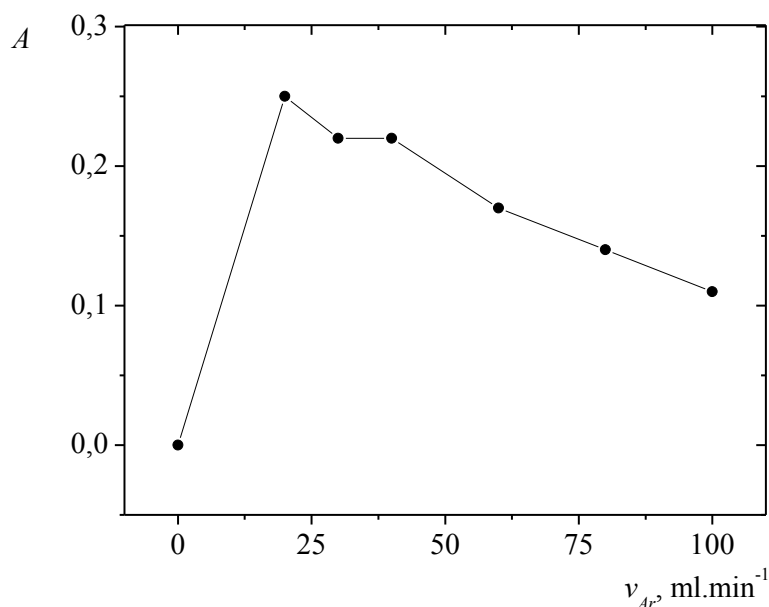
elektrolytů se urychluje transport analytu do elektrolytické cely a tím i tvorba hydridu, v jehož důsledku vzrůstá signál analytu.

#### 4.1.2 Chemické generování

Pro porovnání interferencí při elektrochemickém generování arsenovodíku byla rovněž použita metoda chemického generování. Po změření interferencí metodou EcHG byly stanoveny interference při CHG.

##### 4.1.2.1 Průtoková rychlost nosného plynu

Prvním stanovovaným a optimalizovaným parametrem byla opět průtoková rychlost nosného plynu, argonu. Počátečními podmínkami byla koncentrace arsenu  $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ , průtoková rychlost elektrolytů byla  $2,5 \text{ ml.min}^{-1}$ . Nosným roztokem byl 1%  $\text{NaBH}_4$  v 0,4%  $\text{NaOH}$  a redukčním činidlem byla  $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$   $\text{HCl}$ . Rychlosti nosného plynu byly měřeny v intervalu  $0 - 100 \text{ ml.min}^{-1}$ , po  $20 \text{ ml.min}^{-1}$ . Výsledná závislost je uvedena na Obr. 4.4.



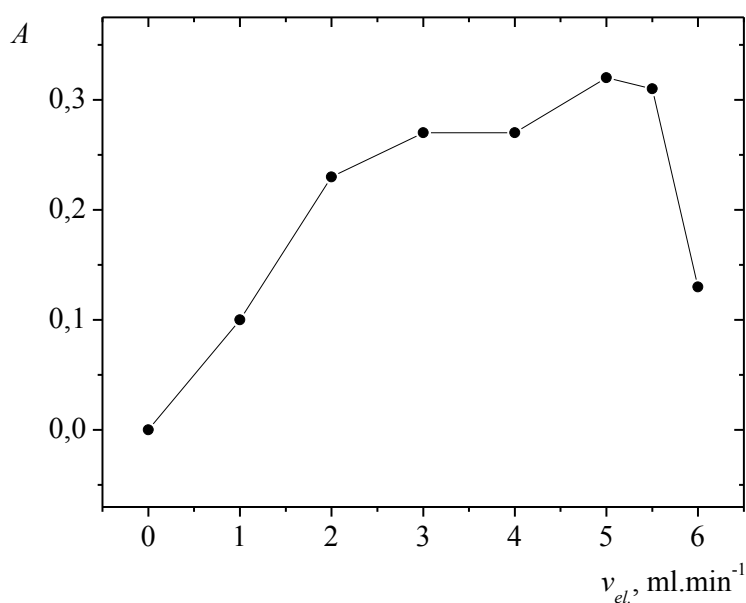
**Obr. 4.4** Závislost absorpance na průtokové rychlosti nosného plynu

$$c_{HCl} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}, v_{rc} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}, 1,0\% \text{ NaBH}_4 \text{ v } 0,4\% \text{ NaOH}, c_{As} = 100 \mu\text{g.l}^{-1}$$

Optimální rychlosti bylo dosaženo okamžitě po prvním zvýšení rychlosti na  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , posléze začal signál relativně prudce klesat. Hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu vyšší než  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  pravděpodobně způsobily urychlený transport atomů arsenu mimo optickou dráhu spektrometru, podobně jako v případě elektrochemického generování. Proto hodnota  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  byla zvolena jako optimální.

#### 4.1.2.2 Průtoková rychlost elektrolytů (reakčních činidel)

Dalším sledovaným parametrem byla průtoková rychlost reakčních činidel. Redukčním činidlem byl 1%  $\text{NaBH}_4$  v 0,4%  $\text{NaOH}$ , nosným roztokem byla  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   $\text{HCl}$ . Průtokové rychlosti elektrolytů byly měřeny v rozmezí  $1,5 - 6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Za průtokovou rychlost nosného plynu, byla zvolena optimální,  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Analytem byl roztok arsenu o koncentraci  $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Křivka závislosti absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů je vyobrazena na Obr. 4.5.



**Obr. 4.5** Optimalizační závislost absorbance na průtokové rychlosti reakčních činidel

$$c_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}, v_{Ar} = 20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, 1,0\% \text{ NaBH}_4 \text{ v } 0,4\% \text{ NaOH}, c_{As} = 100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$$

Z grafu (Obr. 4.5 ) je patrné, že největšího signálu bylo dosaženo při průtokové rychlosti elektrolytů  $5 \text{ ml.min}^{-1}$ . Při postupném zvyšování průtokové rychlosti signál nabýval vyšších hodnot a po dosažení maxima ( $5 \text{ ml.min}^{-1}$ ), začal opět klesat. Postupným navyšováním průtokové rychlosti reakčních činidel efektivně rostla redukce arsenu na arsenovodík, při dalším navyšování rychlosti nestačila reakce pravděpodobně ekvivalentně proběhnout.

#### 4.1.3 Zvolené optimální parametry

Optimální parametry pro elektrochemické a chemické generování arsenovodíku byly určeny podle výsledků předchozích měření, popsanych v kapitole 4.1. Jejich shrnutí je uvedeno v Tab. 1 uvedené na následující stráně.

**Tab. 1** Zvolené optimální parametry pro stanovení As metodami EcHG a CHG

	EcHG	CHG
Průtoková rychlost Ar [ $\text{ml.min}^{-1}$ ]	40	20
Generační proud [ A ]	1,0	-
Průtoková rychlost elektrolytů [ $\text{ml.min}^{-1}$ ]	2,5	5,0
Použitá koncentrace arsenu [ $\mu\text{g.l}^{-1}$ ]	100	25
Anolyt/Redukční činidlo	$1,0 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	$1,0\% \text{ NaBH}_4$ v $0,4\% \text{ NaOH}$
Katolyt/Nosný roztok	$1,0 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$	$1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$

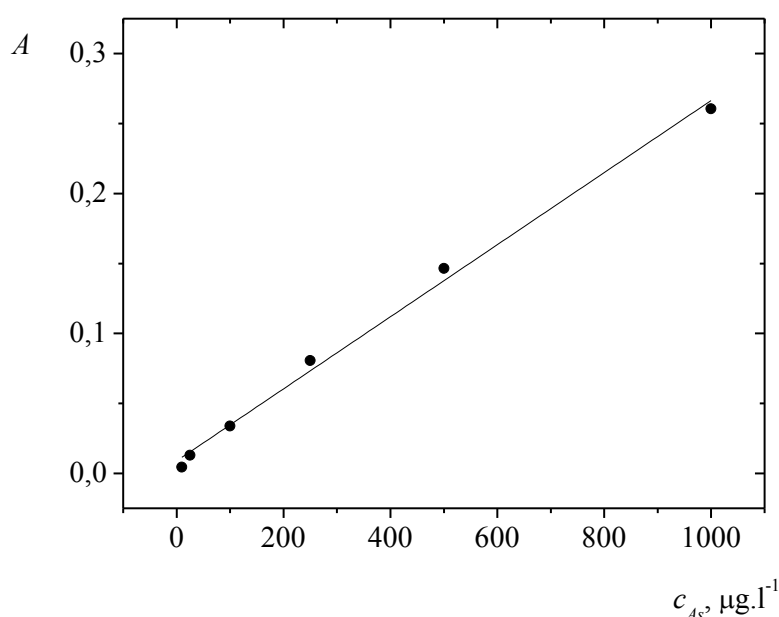
#### 4.2 Určení základních charakteristik stanovení As metodou EcHG a CHG

Pro určení základních charakteristik stanovení arsenu metodou EcHG a CHG byly proměřeny roztoky různých koncentrací arsenu a následně sestaveny kalibrační závislosti absorbance na koncentraci arsenu v roztoku. Z naměřených hodnot

a regresivních rovnic byly vypočítány hodnoty LOQ a LOD. Dále byla vypočítána opakovatelnost.

#### 4.2.1 Kalibrační závislost absorbance na koncentraci arsenu při EcHG

Kalibrační závislost absorbance na koncentraci arsenu, byla měřena v koncentračním rozsahu 10 – 1000  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Rychlost průtoku elektrolytů o koncentraci 1,0  $\text{mol.l}^{-1}$  činila 2,5  $\text{ml.min}^{-1}$  a nosného plynu 40  $\text{ml.min}^{-1}$ . Vložený proud byl 1,0 A. Tato závislost je uvedena na Obr. 4.6.

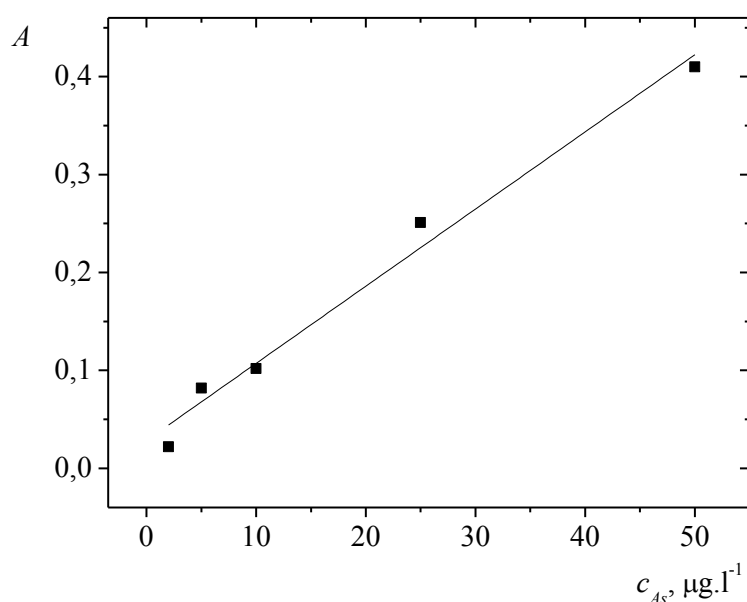


**Obr. 4.6** Kalibrační závislost absorbance na koncentraci arsenu při EcHG

$$I = 1,0 \text{ A}, c_{el.} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}, v_{Ar} = 40 \text{ ml.min}^{-1}, v_{el.} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$$

#### 4.2.2 Kalibrační závislost absorbance na koncentraci arsenu při CHG

Kalibrační závislost absorbance při chemickém generování arsenovodíku na koncentraci arsenu, byla vzhledem k exponenciálnímu růstu křivky vztažena na nižší koncentrace v rozmezí 0-50  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Tato závislost je zobrazena na Obr. 4.7 na následující straně.



**Obr.4.7** Kalibrační závislost absorbance na koncentraci arsenu při CHG

$c_{HCl} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 20 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{el.} = 5,0 \text{ ml.min}^{-1}$ , 1%  $\text{NaBH}_4$  v 0,4%  $\text{NaOH}$

#### 4.2.3 Základní charakteristiky stanovení As pomocí EcHG a HG

Z naměřených a vypočítaných hodnot byla sestavena níže uvedená Tab. 2. Mez stanovitelnosti byla vypočítána jako desetinásobek a mez detekce jako trojnásobek směrodatné odchylky desetinásobného měření nejnižší koncentrace arsenu pro každou metodu dělený směrnici kalibrační závislosti. Opakovatelnost byla vypočítána jako směrodatná relativní odchylka desetinásobného měření roztoku o stejné koncentraci.

**Tab. 2** Základní charakteristiky EcHG a HG arsenovodíku

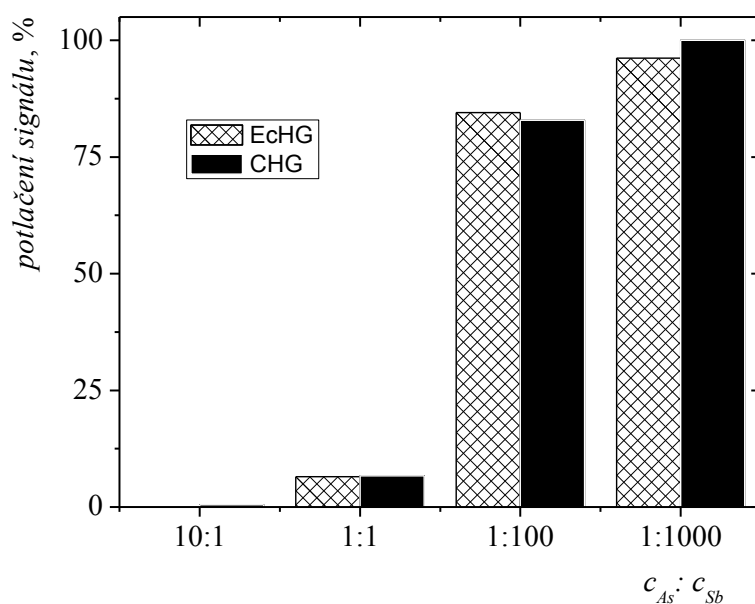
	EcHG	HG
LOD ( $3\sigma$ )	$11,91 \mu\text{g.l}^{-1}$	$9,93 \mu\text{g.l}^{-1}$
LOQ ( $10\sigma$ )	$39,72 \mu\text{g.l}^{-1}$	$33,08 \mu\text{g.l}^{-1}$
citlivost ( $\cdot 10^{-3}$ )	$8,84 \text{ l.}\mu\text{g}^{-1}$	$28,5 \text{ l.}\mu\text{g}^{-1}$
opakovatelnost	3,7 % (pro $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ )	3,4 % (pro $25 \mu\text{g.l}^{-1}$ )

### 4.3 Interferenční studie

Pro zkoumání rušivých vlivů prvků na elektrochemické a následně pro srovnání na chemické generování arsenovodíku byly zvoleny prvky ze čtyř podkategorií. Jako příklad ze skupiny hydridotvorných prvků byl zvolen antimon a selen. Prvky nikl, měď a zinek byly vybrány jako zástupci přechodných kovů. Dále byl zkoumán rušivý vliv významných kationtů ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) a aniontů ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  a  $\text{NO}_3^-$ ).

#### 4.3.1 Interference antimonu

Prvním měřeným interferentem byl antimon, patřící stejně jako arsen k hydridotvorným prvkům. Byly připraveny roztoky o koncentraci arsenu  $100 \mu\text{g.l}^{-1}$  pro elektrochemické generování a  $25 \mu\text{g.l}^{-1}$  pro chemické generování, obsahující různé množství antimonu. Poměry koncentrací arsenu a antimonu v měřených roztocích byly pro obě metody stejné, a to 10:1, 1:1, 1:10 a 1:100. V následujícím grafu (Obr. 4.8) je možné vidět vyjádření potlačení signálu arsenu přítomností antimonu v procentech.



**Obr. 4.8** Potlačení signálu arsenu antimonem při EcHG a HG

EcHG:  $I = 1,0 \text{ A}$ ,  $c_{\text{el}} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{\text{Ar}} = 40 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{\text{el}} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{\text{As}} = 100 \mu\text{g.l}^{-1}$

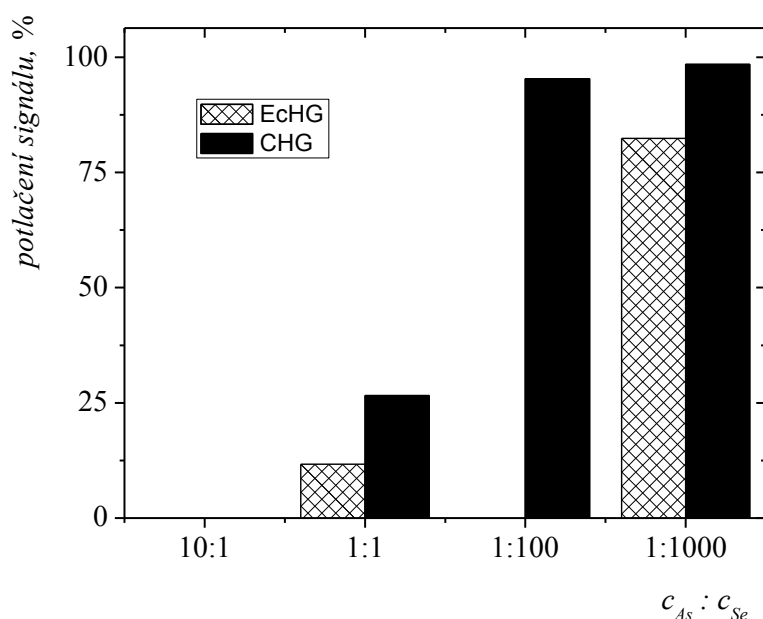
HG:  $c_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{\text{Ar}} = 20 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{\text{rč.}} = 5,0 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{\text{As}} = 25 \mu\text{g.l}^{-1}$



V poměru koncentrací 10:1 (As:Sb) nadbytek antimonu neměl na tvorbu arsenovodíku žádný vliv. Jeho přítomnost v roztoku v tak nízké koncentraci nezpůsobila změnu v signálu při elektrochemickém ani při chemickém generování. Při postupném zvyšování koncentrace antimonu v roztoku arsenu byl postupně signál zcela potlačen. Jak je uvedeno výše (kap. 2.3.3.), při elektrochemickém generování je interference čistě kompetitivní, tudíž prvky soutěží o to, který z nich bude redukován dříve na povrchu elektrody v případě EcHG. Při metodě CHG se jedná o kompetici o redukční činidlo. Prvek o vyšším zastoupení v roztoku je redukován na svůj hydrid s vyšší pravděpodobností, na úkor dalších přítomných hydridotvorných prvků.

#### 4.3.2 Interference selenu

Druhým sledovaným hydridotvorným prvkem byl selen. Měření probíhala za stanovených optimálních podmínek. Procentuální potlačení signálu arsenu selenem je možno vidět na Obr. 4.9.



**Obr. 4.9** Potlačení signálu arsenu selenem při EcHG a CHG

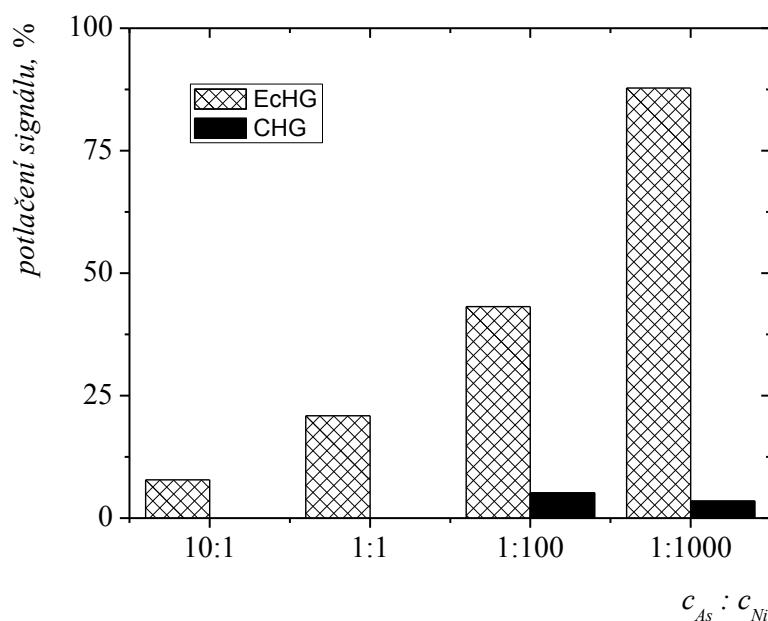
EcHG:  $I = 1,0 \text{ A}$ ,  $c_{el.} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 40 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{el.} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{As} = 100 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$

HG:  $c_{HCl} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 20 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{rč.} = 5,0 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{As} = 25 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$

U obou metod bylo pozorováno potlačení signálu selenem až při jeho vyšších koncentracích ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Vyšší koncentrace selenu v roztoku arsenu pravděpodobně způsobila rychlejší redukci selenu atomárním vodíkem než arsenu. Vygenerováním selenovodíku nebyl v atomizátoru detekován téměř žádný arsen (zůstal nepřeměněn v původním roztoku). Došlo bezmála ke stoprocentnímu potlačení signálu jak u elektrochemického tak u chemického generování.

### 4.3.3 Interference niklu

Prvním měřeným potenciálním interferentem z řad přechodných kovů byl nikl. Všechna měření probíhala za optimálních podmínek. Výsledný graf závislosti potlačeného signálu na koncentraci niklu v roztoku analytu je možno vidět na Obr. 4.9.



**Obr. 4.9** Potlačení signálu arsenu niklem při EcHG a CHG

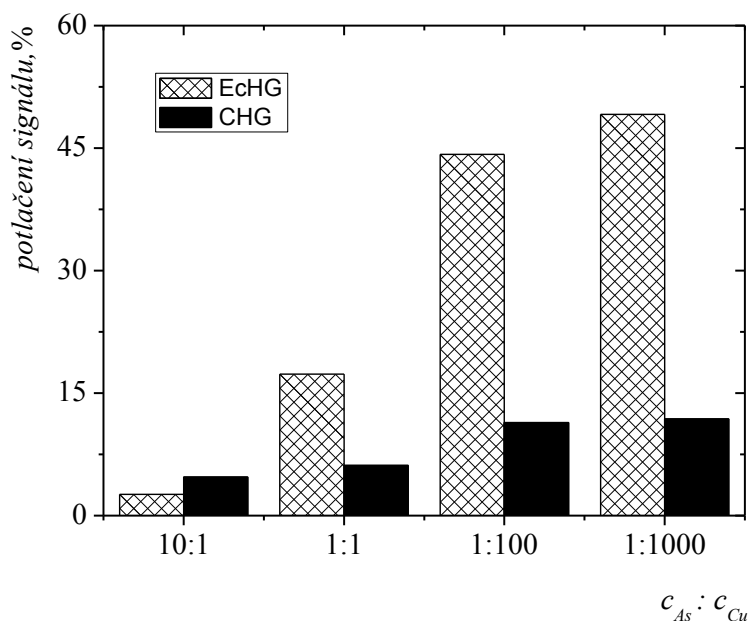
EcHG:  $I = 1,0 \text{ A}$ ,  $c_{el.} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 40 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{el.} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{As} = 100 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$

HG:  $c_{HCl.} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 20 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{rc.} = 5,0 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{As} = 25 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$

Z grafu je patrné, že již malá koncentrace niklu v roztoku arsenu způsobila při elektrochemickém generování potlačení signálu téměř o 10 %. Se zvyšující se koncentrací niklu se zvyšovalo i potlačení signálu arsenu. V roztoku obsahujícím stejnou koncentraci arsenu a niklu byl signál arsenu jasně potlačen niklem, a to o 21 %. Při posledním měření velký přídavek ( $100 \text{ mg.l}^{-1}$ ) niklu způsobil 87,8% potlačení signálu. Interferenční vlivy přechodných kovů na elektrochemické generování těkavých sloučenin je možno tímto grafem potvrdit. Ovšem při chemickém generování by měl jejich vliv být také znatelný, podle publikovaných studií nikl katalyzuje tetrahydroboritanovou hydrolýzu a tím způsobuje neúplnou formaci arsenovodíku.

#### 4.3.4 Interference mědi

Dalším zástupcem z řad přechodných kovů byla měď. Všechna měření probíhala za stanovených optimálních podmínek. Výsledné potlačení signálu arsenu můžeme vidět na Obr. 4.11.



**Obr. 4.11** Potlačení signálu arsenu mědí při EcHG a HG

EcHG:  $I = 1,0 \text{ A}$ ,  $c_{el.} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 40 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{el.} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{As} = 100 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$

HG:  $c_{HCl} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 20 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{r\check{c}.} = 5,0 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{As} = 25 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$

Z grafu je možno vyčíst jasně se zvyšující se rušivý vliv přidané mědi jak na elektrochemické tak i na chemické generování arsenovodíku. Při elektrochemickém generování dosahuje potlačení vyšších hodnot než u chemického generování. V roztoku, který obsahoval stejnou koncentraci arsenu i mědi, došlo k potlačení signálu o 17,3 %. V roztoku obsahujícím tisícinásobnou koncentraci mědi než arsenu došlo k téměř 50% potlačení. Podle velikosti potlačení signálu z Obr. 4.11 je možno potvrdit předpoklad o rozkladu plynného arsenovodíku způsobeného přítomností mědi.

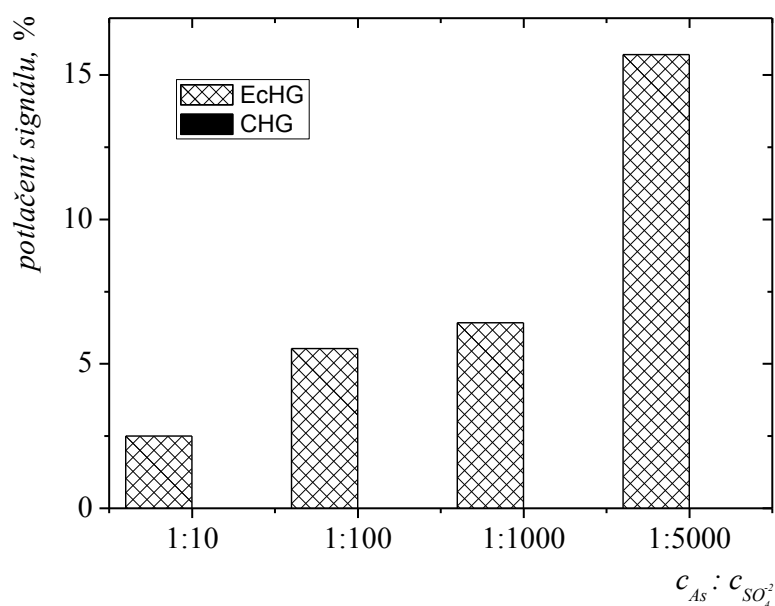
#### **4.3.5 Interference zinku**

Posledním měřeným přechodným kovem byl zinek. Všechna měření proběhla za optimálních podmínek. Projev zinku jako negativního interferentu nebyl skoro znatelný, u obou metod došlo k minimálnímu potlačení signálu a to maximálně do 6 %.

#### **4.3.6 Interference síranů**

K prvním měřeným aniontům patřily sírany. Všechna měření elektrochemického a chemického generování proběhla za optimálních podmínek. Výsledky měření je možno vidět na Obr. 4.12 na následující straně.

Při elektrochemickém generování arsenovodíku byly pozorovány menší negativní vlivy na jeho tvorbu po přidání síranů do roztoku arsenu. Přidané sírany o koncentraci  $500 \text{ mg.l}^{-1}$  snížily signál arsenu o 15 %. Nepříznivé vlivy síranů na chemické generování arsenovodíku nebyly pozorovány.



**Obr. 4.12** Potlačení signálu arsenu sírany při EcHG a HG

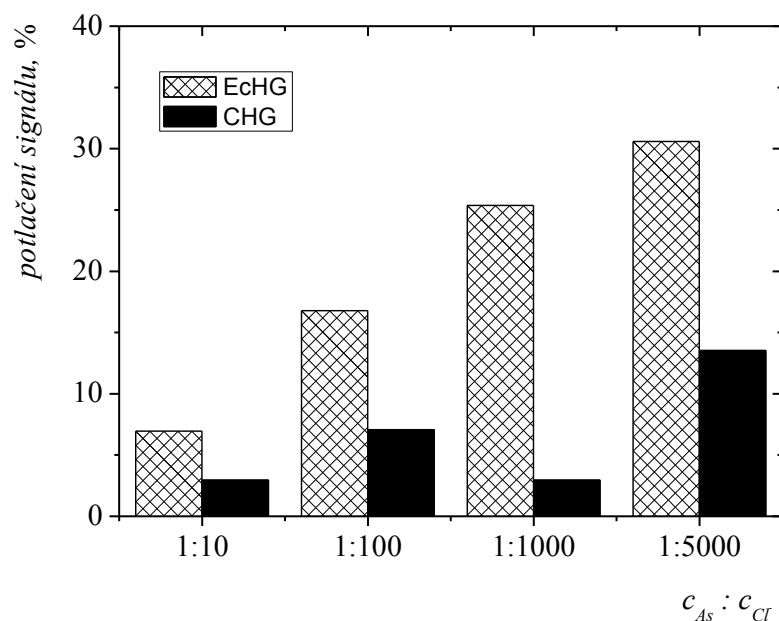
EcHG:  $I = 1,0 \text{ A}$ ,  $c_{el.} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 40 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{el.} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{As} = 100 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$

HG:  $c_{HCl.} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 20 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{rč.} = 5,0 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{As} = 25 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$

#### 4.3.7 Interference chloridů

Jako další zástupci z řad aniontů byly vybrány chloridové ionty. Všechna měření probíhala za optimálních podmínek. Výsledky vlivu chloridů na elektrochemické a chemické generování arsenovodíku je možno vidět na Obr. 4.13 na následující straně.

Zvyšující se přídavek chloridů k roztoku arsenu měl negativní vliv na generaci arsenovodíku. V případě elektrochemického generování byl rozdíl signálu roztoku obsahující pouze arsen a roztoku obsahující různé koncentrace chloridů značně větší nežli u chemického generování. Při měření chemického generování docházelo k rychlejšímu rozkladu tetrahydroboritanu vlivem chloridů a tím následně nemohl být dostatečně produkován nascentní vodík.



**Obr. 4.13** Potlačení signálu arsenu chloridy při EcHG a CHG

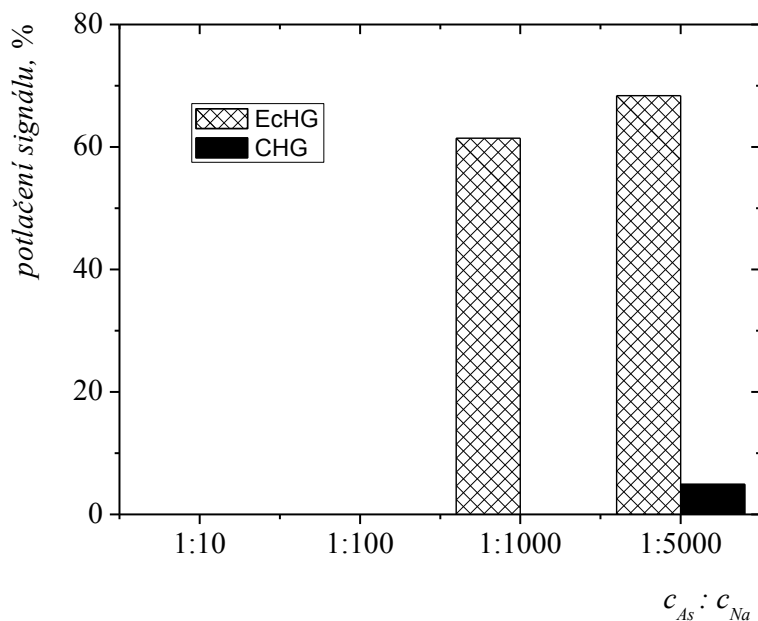
EcHG:  $I = 1,0 \text{ A}$ ,  $c_{el.} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 40 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{el.} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{As} = 100 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$

HG:  $c_{HCl.} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 20 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{r\check{c}.} = 5,0 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{As} = 25 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$

#### 4.3.8 Interference dusičnanů

Posledním měřeným aniontem byly dusičnany, všechna měření proběhla za optimálních podmínek. Nebyl prokázán pokles signálu arsenu při elektrochemickém ani chemickém generování. Rušivý vliv na elektrochemickou generaci arsenovodíku byl zaznamenán až při koncentraci  $500 \text{ mg.l}^{-1}$  dusičnanů v roztoku, došlo k 12% potlačení signálu. Toto potlačení bylo pravděpodobně způsobeno oxidačními vlastnostmi dusičnanové skupiny, která oxidovala arsen na vyšší oxidační číslo, při kterém již nebyl generován hydrid.

#### 4.3.9 Interference sodíku



**Obr. 4.15** Potlačení signálu arsenu sodíkem při EcHG a CHG

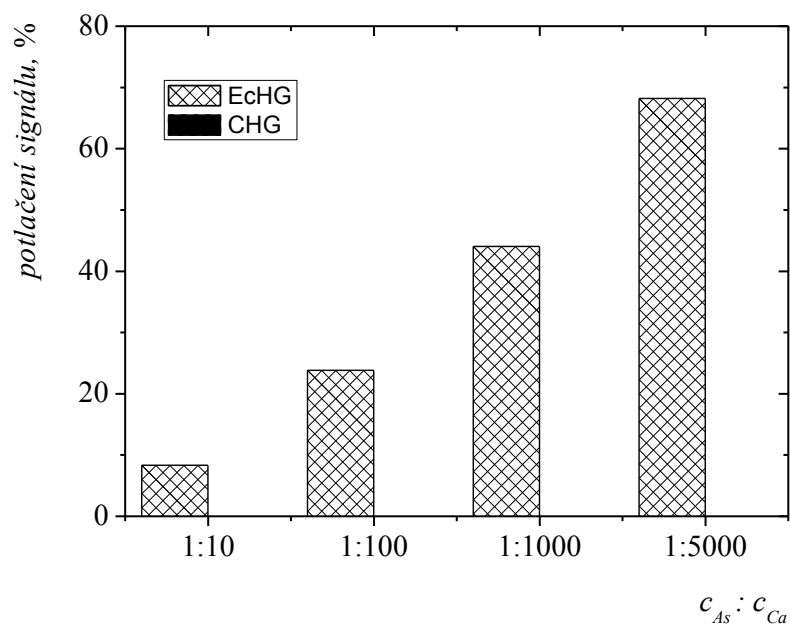
EcHG:  $I = 1,0 \text{ A}$ ,  $c_{el.} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 40 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{el.} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{As} = 100 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$

HG:  $c_{HCl} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 20 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{rč.} = 5,0 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{As} = 25 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$

Z grafu je patrné, že sodík při nízkých koncentracích nezpůsobil potlačení signálu. Při elektrochemické generování došlo k nárůstu signálu při prvních dvou měřeních o 20 %. Při zvýšení koncentrace sodíku ( $500 \text{ mg.l}^{-1}$ ) v roztoku arsenu, došlo k relativně vysokému potlačení signálu, které dosáhlo při elektrochemickém generování téměř 70 %.

#### 4.3.10 Interference vápníku

Dalším měřeným možným prvkem byl vápník. Měření probíhala za optimálních podmínek. Výsledky měření interferencí vápníku na elektrochemické a chemické generování arsenovodíku je možno vidět na obrázku 4.15 na následující straně.



**Obr. 4.15** Potlačení signálu arsenu vápníkem při EcHG a CHG

EcHG:  $I = 1,0 \text{ A}$ ,  $c_{el.} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 40 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{el.} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{As} = 100 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$

HG:  $c_{HCl} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 20 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v_{r\check{c}.} = 5,0 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c_{As} = 25 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$

Při elektrochemickém generování s rostoucí koncentrací vápníku roste i jeho negativní vliv na generování arsenovodíku. Při koncentraci  $500 \text{ mg.l}^{-1}$  vápníku v roztoku došlo k 70% potlačení signálu. Při chemickém generování arsenovodíku nebyl pozorován žádný negativní vliv přídavku vápenatých iontů.



## 5 Závěr

V rámci řešení bakalářské práce byly provedeny série optimalizačních a interferenčních měření. Rušivé vlivy různých interferentů byly zkoumány jak pro metodu elektrochemického, tak i chemického generování spojeného s atomovou absorpční spektrometrií za použití křemenného atomizátoru.

Za představitele různých prvků byly vybrány antimon, selen, zinek, měď, nikl, sodík, vápník, sírany, dusičnany a chloridy.

Pro elektrochemické generování byla použita tenkovrstvá elektrolytická cela s platinovou anodou a olověnou katodou. Redukce arsenu na arsenovodík při chemickém generování probíhala v 1 m dlouhé reakční smyčce. Nosným plynem byl u obou metod argon.

Nejvýznamnějšími interferenty při elektrochemickém generování arsenovodíku byly selen, antimon, nikl a měď. S jejich vzrůstající koncentrací docházelo k postupně vyšším interferencím. V případě metody EcHG u interferentu antimonu a selenu byl signál arsenu potlačen téměř ze sta procent při poměru 1:1000 (arsen:interferent). Při chemickém generování docházelo po přidání selenu, antimonu, niklu a mědi do roztoku arsenu také k poklesu signálu, ale tento rozdíl nebyl tak markantní jako u elektrochemického generování. K vyššímu potlačení signálu při elektrochemickém generování arsenovodíku docházelo také při vyšších koncentracích sodíku a vápníku v roztoku arsenu. Interference sodíku a vápníku při chemickém generování arsenovodíku nebyly doposud pozorovány. Ze skupiny běžně se vyskytujících aniontů nejsilněji potlačily signál chloridy, při jejich koncentraci  $500 \text{ mg.l}^{-1}$  v roztoku arsenu došlo k téměř 30% potlačení. Významnost interference síranů a dusičnanů na elektrochemické a chemické generování arsenovodíku byla nepatrná. Zinek se jako rušivý prvek na elektrochemické a chemické generování arsenovodíku neprojevil.

Vzhledem k uvedeným výsledkům experimentů lze konstatovat, že cíle bakalářské práce byly splněny.

## 6 Literatura

1. Greenwood, N.; Earnshaw, A., *Chemistry of Elements*. 2nd ed.; Pergamon Press: Great Britain, 1998; p 547-599.
2. Klaassen, C. D., *Casarett and Doull's toxicology the basic science of poisons*. 7th ed.; McGraw Hill: USA, 2008; p 1309.
3. Kožíšek, F.; Pomykačová, I.; Weyessa Gari, D.; Němcová, V.; Nešpůrková, L., Problematika arsenu v pitné vodě v České republice. *Sborník konference Pitná voda 2010*, 2008, p 145-150.
4. Prousek, J., *Rizikové vlastnosti látok*. Slovenská technická univerzita: Slovensko, 2001; p 247.
5. Watson, K. D., Medical and Chemical Expertise in English Trials for Criminal Poisoning, 1750-1914. *Medical History*, 2006, p 373-390.
6. Harkins, W. D., The Marsh Test and Excess Potencial, *Journal of the American Chemical Society*. 1910, p 518-530.
7. King, R. B., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd ed.; Wiley: Chichester 2005, p 6696.
8. Welz, B.; Sperling, M., *Atomic Absorption Spectrometry*, 3th ed.; Wiley: Weinheim, 1999, p 946
9. Němcová, I.; Čermáková, L.; Rychlovský, P., *Spektrometrické analytické metody I*; Karolinum: Praha, 1997; p 166.
10. Safarova, V. I.; Shaidulina, G. F.; Mikheeva, T. N.; Kudasheva, F. K.; Nizamutdinova, N. R., Determination of Se, As, Sb, Te, and Bi in Wastewaters of Mining-and-Processing Integrated Works with the Use of AAS-ETA. *Inorganic Materials* 2008, p 15-19.
11. Šíma, J.; Rychlovský, P., Konstrukce kombinované cely pro elektrochemickou generaci těkavých sloučenin v metodě AAS. *Chemické Listy* 1998, 92, p 676-679.

12. Thompson, K. C.; Thomerson, D. R., Atomic-absorption studies on the determination of antimony, arsenic, bismuth, germanium, lead, selenium, tellurium and tin by utilising the generation of covalent hydrides. *Analyst* 1974, 99 (1182), p 595-601.
13. Dědina, J.; Tsalev, D. L., In *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 1995; p 511.
14. Cervený, V.; Rychlovský, P.; Hraníček, J.; Sima, J., Electrochemical Generation of Volatile Compounds for Spectral Analytical Methods. *Chemické Listy* 2009, 103 (8), p 652-660.
15. Laborda, F.; Bolea, E.; Castillo, J., Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2007, 388 (4), p 743-751.
16. Howard, A. G., (Boro)Hydride Techniques in Trace Element Speciation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1997, 12, p 267-272.
17. Kumar, A. R.; Riyazuddin, P., Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry* 2010, 29 (2), p 166-176.
18. Petrick, K.; Krivan, V., Interferences of hydride forming elements and of mercury in the determination of antimony, arsenic, selenium and tin by hydride-generation AAS. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* 1987, 327 (3-4), p 338-342.
19. Yersel, M.; Erdem, A.; Eroglu, A. E.; Shahwan, T., Separation of trace antimony and arsenic prior to hydride generation atomic absorption spectrometric determination. *Analytica Chimica Acta* 2005, 534, p 293-300.
20. Kang, H. K.; Valentine, J. L., Acid Interference in the Determination of Arsenic by Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Chemistry* 1977, p 49.